

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2005/023833

International filing date: 20 December 2005 (20.12.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-376983
Filing date: 27 December 2004 (27.12.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 January 2006 (12.01.2006)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

20.12.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2 0 0 4 年 1 2 月 2 7 日

出 願 番 号
Application Number:

特 願 2 0 0 4 - 3 7 6 9 8 3

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 3 7 6 9 8 3

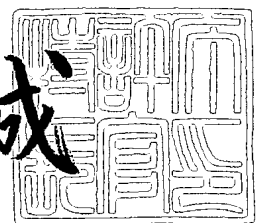
出 願 人
Applicant(s):

横浜ゴム株式会社

2 0 0 5 年 1 0 月 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

中 嶋 誠



【書類名】 特許願
【整理番号】 P20040198
【提出日】 平成16年12月27日
【あて先】 特許庁長官 小川 洋 殿
【国際特許分類】 C08L 21/02
C08L 7/02

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内
【氏名】 金成 大輔

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内
【氏名】 武山 秀一

【特許出願人】
【識別番号】 000006714
【氏名又は名称】 横浜ゴム株式会社

【代理人】
【識別番号】 100099759
【弁理士】
【氏名又は名称】 青木 篤

【選任した代理人】
【識別番号】 100077517
【弁理士】
【氏名又は名称】 石田 敬
【電話番号】 03-5470-1900
【連絡先】 担当

【選任した代理人】
【識別番号】 100087413
【弁理士】
【氏名又は名称】 古賀 哲次

【選任した代理人】
【識別番号】 100082898
【弁理士】
【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 209382
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9801418

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

平均径 $0.5\ \mu\text{m}$ 未満の短繊維の水分散液とゴムラテックスとを攪拌混合し、その混合液から水を除去して得られるゴム／短繊維のマスターバッチ。

【請求項 2】

前記短繊維の配合量がゴム（固形分）100重量部に対して0.1～100重量部である請求項1に記載のゴム／短繊維のマスターバッチ。

【請求項 3】

前記短繊維がセルロース、アラミド及びポリビニルアルコールからなる群から選ばれる少なくとも1種の短繊維である請求項1又は2に記載のゴム／短繊維のマスターバッチ。

【請求項 4】

平均 $0.5\ \mu\text{m}$ 未満の短繊維の水分散液とゴムラテックスとを攪拌混合し、次にその混合液を、パルス燃焼による衝撃波の雰囲気下に噴射して乾燥させることを特徴とするゴム／短繊維マスターバッチの製造方法。

【請求項 5】

乾燥前の前記混合液の 25°C における粘度が $2000\ [\text{mPa}\cdot\text{s}]$ 以下である請求項4に記載のゴム／短繊維マスターバッチの製造方法。

【請求項 6】

パルス燃焼の周波数が $50\sim1200\text{Hz}$ であり、混合液を噴射する乾燥室の温度が 140°C 以下である請求項4又は5に記載のポリマー組成物の製造方法。

【請求項 7】

請求項1～3のいずれか1項に記載の前記ゴム／短繊維マスターバッチを配合したゴム組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】ゴム／短繊維マスターバッチ及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明はゴム／短繊維マスターバッチ及びその製造方法に関し、更に詳しくは平均繊維径が $0.5\mu\text{m}$ 未満の短繊維をゴム中に均一に分散させたゴム／短繊維マスターバッチ及びその実用的な製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ゴムを短繊維で補強して硬度やモジュラスなどを向上させる技術は既に知られている。短繊維は径が大きくなるとゴムへ分散しやすくなるが、耐疲労性などの物性が低下する。逆に径を細くすると補強性や耐疲労性の面が向上するが、短繊維同士が絡まったりしてゴムへの分散性が悪化するという問題がある。これらの問題を解決するために、繊維の断面が海島構造を持つ短繊維をゴムに分散させて、混合時のせん断力によって短繊維をフィブリル化させ分散性と耐疲労性を両立させた短繊維が提案されている（特許文献1など参照）。しかしながら、この短繊維はゴムと共に長時間混練させる必要があり、マトリックスゴムの劣化やフィブリル化度合いの制御の点で問題があった。

【0003】

また特許文献2などには、繊維状セルロースの懸濁液を高圧で小径オリフィスを通過させて微小繊維状セルロースを得る方法が開示されているが、これは水分散状態で得られるため、乾燥すると凝集してしまうため、乾燥させてゴムに配合することは行われていない。特許文献3にはアラミド短繊維のマスターバッチをタイヤに利用することが開示されているが、この文献に開示されている短繊維の径は $0.5\sim 1000\mu\text{m}$ であり、短繊維の径が大きいため、耐疲労性に問題を残している。

【0004】

【特許文献1】特開平10-7811号公報

【特許文献2】特開昭56-100801号公報

【特許文献3】特開2001-164052号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従って、本発明の目的は、平均径 $0.5\mu\text{m}$ 未満の短繊維がゴム中に均一に分散したゴム／短繊維マスターバッチ及びそれを実用的に製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明に従えば、平均径 $0.5\mu\text{m}$ 未満の短繊維の水分散液とゴムラテックスとを攪拌混合し、その混合液から水を除去して得られるゴム／短繊維のマスターバッチが提供される。

【0007】

本発明に従えば、また、平均 $0.5\mu\text{m}$ 未満の短繊維の水分散液とゴムラテックスとを攪拌混合し、次にその混合液を、パルス燃焼による衝撃波の雰囲気下に噴射して乾燥させるゴム／短繊維マスターバッチの製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0008】

本発明では、平均径 $0.5\mu\text{m}$ 未満の短繊維の水分散液とゴムラテックスとを攪拌混合し、その混合液から水を除去してゴム／短繊維のマスターバッチを得る。従来のようにバンバリーミキサーなどで短繊維を混合すると分散不良となりやすいが、本発明のようにあらかじめ平均径が $0.5\mu\text{m}$ 未満の短繊維を水中でフィブリル化させた分散液とし、これをゴムラテックスと混合して乾燥させることにより、短繊維をゴム中に均一に分散させることが可能となり、このマスターバッチを利用して、ゴム補強性と耐疲労性のバランスが

取れたゴム組成物を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明によれば、平均繊維径 $0.5\ \mu\text{m}$ 未満、好ましくは $0.01\sim 0.4\ \mu\text{m}$ の短繊維の水分散液と、ゴムラテックスとを攪拌混合し、これから水を除去することにより、ゴム中に短繊維が均一に分散したゴム／短繊維のマスターバッチを得ることができる。ゴムラテックスとしては、例えば天然ゴム (NR)、ポリイソプレンゴム (IR)、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム (SBR)、ポリブタジエンゴム (BR)、ブチルゴム (IIR)、ニトリルゴム (NBR)、クロロプレンゴム (CR)、アクリルゴム (ACM)、フッ素ゴム (FKM) などのゴムの水ラテックス (好ましくは濃度: $5\sim 60$ 重量%) を用いるのが好ましい。

【0010】

本発明において使用する短繊維の種類には機械的せん断力でフィブリル化する繊維であれば特に限定はないが、セルロース、アラミド、ポリビニルアルコール (PVA) などから選ばれる単独又は任意の混合物を使用するのが好ましい。短繊維の配合量は、好ましくはゴム (固形分) 100 重量部に対して、 $0.1\sim 100$ 重量部であり、更に好ましくは $1\sim 30$ 重量部である。これらの繊維を短繊維にするのは、水に分散させた後に、叩解させたり、オリフィスを通させるなどの機械的せん断を加えればよく、実際には各種繊維径の短繊維が市販されており、本発明ではこれらを水中に、例えば高圧ホモジナイザーなどで分散させてフィブリル化して用いることができる。

【0011】

本発明に従ってゴムラテックス及び短繊維の水分散液を混合する方法には特に限定はなく、例えばプロペラ式攪拌装置、ホモジナイザー、ロータリー攪拌装置、電磁攪拌装置、手動での攪拌などの一般的方法によることができる。本発明において、得られたゴムラテックス／短繊維の水分散液の混合液から水を除去するには、例えば自然乾燥、オープン乾燥、凍結乾燥、噴霧乾燥などの一般的方法によることができる。本発明の好ましい態様では前記混合液をパルス燃焼による衝撃波下で乾燥することにより、せん断などを与えずに工業的に十分な能力でマスターバッチを製造することが可能となり、得られるマスターバッチも扱いやすいものとなる。このマスターバッチをゴム組成物に使用することで補強性と耐疲労性を両立させることが容易となる。即ち、本発明の好ましい態様ではゴムラテックス／短繊維混合分散液をパルス燃焼による衝撃波の雰囲気下に噴射して、水分を除去し瞬間的に乾燥させる。

【0012】

パルス燃焼による衝撃波の雰囲気下に噴射して乾燥させる方法は公知であり、例えば特開平 6-28681 号公報などに記載のパルス衝撃波を発生させるパルス燃焼機を用いて乾燥して、ゴム／短繊維マスターバッチを製造することができる。本発明では、このようなパルス燃焼機を用いて、好ましくは固形分濃度 60 重量% 以下の混合液を、好ましくは周波数 $50\sim 1200\text{Hz}$ 、更に好ましくは $250\sim 1000\text{Hz}$ で、好ましくは温度 140°C 以下、更に好ましくは $40\sim 100^{\circ}\text{C}$ 条件下で乾燥室に混合液を噴射乾燥させることにより、ゴム／短繊維マスターバッチを得ることができる。

【0013】

本発明に従って乾燥させるゴム／短繊維分散液の混合液の固形分濃度には特に限定はないが、 60 重量% 以下であるのが好ましく、 $3\sim 30$ 重量% であるのが更に好ましい。この固形分濃度が 60 重量% を超えると、混合液の粘度が高くなり過ぎるため、パルス衝撃波乾燥機に投入する際に、輸送管内部で凝固したり、燃焼室への噴射がうまく行われないなどの不具合が生じるおそれがある。またこの固形分濃度が低すぎる場合は乾燥自体には問題はないが、単位時間に乾燥できるポリマー混合液の量が減り、乾燥効率上問題となるおそれがある。乾燥前の混合液の好ましい粘度は 25°C において $2000\text{ [mPa}\cdot\text{s]}$ 以下であり、更に好ましくは $1500\text{ [mPa}\cdot\text{s]}$ 以下である。

【0014】

本発明に従えば、前記ゴム／短繊維マスターバッチをゴムに配合してゴム組成物とすることができる。マスターバッチと配合するゴムには特に限定はなく、使用目的に応じて、天然ゴム（NR）、ポリイソプレンゴム（IR）、ポリブタジエンゴム（BR）、スチレン－ブタジエン共重合体ゴム（SBR）、ブチルゴム（IIR）、ニトリルゴム（NBR）、クロロプレンゴム（CR）、アクリルゴム（ACM）、フッ素ゴム（FKM）などのゴムラテックスがあげられ、更にはポリスチレン、酢酸ビニル、ポリアクリル酸などの樹脂ラテックスを任意の比率で加えてもよい。マスターバッチとゴムとの配合量にも特に限定はないが、好ましくは短繊維の含有量として0.1～30重量部、好ましくは0.5～20重量部となるように配合すると、加工性を損なわずにゴムのモジュラスを向上させることができる。

【0015】

本発明に係るゴム組成物には、常法に従って、カーボンブラックやシリカなどのその他の補強剤（フィラー）、加硫又は架橋剤、加硫又は架橋促進剤、各種オイル、老化防止剤、可塑剤などのタイヤ用、その他一般ゴム用に一般的に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる添加剤は一般的な方法で混練、加硫して組成物とし、加硫又は架橋するのに使用することができる。これらの添加剤の配合量は本発明の目的に反しない限り、従来の一般的な配合量とすることができる。

【実施例】

【0016】

以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

【0017】

マスターバッチ（MB）#A～#Eの製造

表Iに示す配合に従って、各種繊維をホモジナイザを用いて各短繊維を50倍量の水に投入し攪拌した後、NRラテックスを所定量追加して、静かに攪拌することにより混合分散し、それぞれ、以下のようにして、表Iに示す通り、オープン又はパルス燃焼により乾燥した。

【0018】

オープン乾燥：水に分散させたゴムラテックスと短繊維の混合物を、金属製のバットに入れて100℃のオープンで水分が完全に蒸発するまで放置した。

パルス燃焼：上と同様にして調整したラテックス／短繊維混合液（25℃における粘度：1700mPa・s）をパルテック社製ハイパルコン（処理能力2kg/hr）で乾燥した（パルス周波数1000Hz、乾燥室温度70℃）。

【0019】

【表 1】

表 1

	M. B. #A	M. B. #B	M. B. #C	M. B. #D	M. B. #E
配合 (重量部)	166.7	166.7	166.7	166.7	166.7
NRラテックス (HYTEX HA, Golden Hope Plantations) 固形分60%	10	—	—	—	—
パルプ (クラフトパルプユカリ, GENIBRA)	—	10	—	—	—
アラミド短繊維 (Kevlar カットファイバー, 東レ・デュポン)	—	—	10	—	10
微小繊維状セルロース (セリッシュ KY-100S, ダイセル化学)	—	—	—	10	—
微小繊維状アラミド (ティアアラ KY-400S, ダイセル化学)	500	500	500	500	500
水	50	10	0.1	0.1	0.1
平均繊維径 (μm)	オープン	オープン	オープン	オープン	パルス燃焼
乾燥法	12	12	12	12	2
作成時間 (時間)					

【0020】

実施例 1～3 及び比較例 1～4

サンプルの調製

表IIに示す配合において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を1.7リットルのバンバリー

出証特2005-3083956

ミキサーで5分間混練し、140℃に達したときに放出してマスターバッチを得た。このマスターバッチに加硫促進剤と硫黄を8インチオープンロールで混練し、ゴム組成物を得た。

【0021】

次に得られたゴム組成物を15×15×0.2cmの金型中で150℃で30分間加硫して加硫ゴムシートを調製し、以下に示す試験法で加硫ゴムの物性を測定した。結果は表IIに示す。

【0022】

物性評価試験法

短繊維分散性：得られた加硫ゴム組成物の断面を切断し、光学顕微鏡（×300）で拡大した写真の短繊維の分散状態を以下の基準で目視判定した。

- A 全く不良分散が見えない。
- B 僅かに不良分散の固まりが確認される。
- C ゴムシート全体に繊維の不良分散が見られる。

【0023】

50%モジュラス：JIS K-6251（JIS 3号ダンベル）に準拠して測定

破断強度：JIS K-6251（JIS 3号ダンベル）に準拠して測定

破断伸び：JIS K-6251（JIS 3号ダンベル）に準拠して測定

【0024】

定歪シート疲労試験：JIS 3号ダンベル形状に打ち抜いたサンプルをひずみ率20%、400prnで繰り返しひずみを与え、破断するまでの回数を測定した。n=5の平均値を表IIに示した。

【0025】

【表 2】

表 11

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	実施例1	実施例2	実施例3
配合 (重量部)							
NR (RSS#3)	100	50	50	100	50	50	50
アラミド短繊維 (Kevlar カットファイバー, 東レ・デュポン)	5	—	—	—	—	—	—
微小繊維状セルローズ (セリッシュ KY-100S, ダイセル化学)	—	—	—	5	—	—	—
M.B. #A (表1参照)	—	55	—	—	—	—	—
M.B. #B (表1参照)	—	—	55	—	—	—	—
M.B. #C (表1参照)	—	—	—	—	55	—	—
M.B. #D (表1参照)	—	—	—	—	—	55	—
M.B. #E (表1参照)	—	—	—	—	—	—	55
HAF級カーボン (SHOBLACK N339, 昭和キャボット)	40	40	40	40	40	40	40
酸化亜鉛 (亜鉛華#3, 正同化学)	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸 (ビーズステアリン酸, 日本油脂)	2	2	2	2	2	2	2
アロマオイル (エキストラクト 4号S, 昭和シェル石油)	5	5	5	5	5	5	5
硫黄 (金華印微粉硫黄 150mesh, 鶴見化学工業)	2	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤 (ノクセラ-NS-F, 大内新興化学)	1	1	1	1	1	1	1
短繊維分散性 (目視判定)	C	B	B	C	A	A	A
材料物性 (室温)							
50%モジュラス (MPa)	7.8	4.3	7.6	5.6	6.6	7.7	6.8
破断強度 (MPa)	18.2	22.6	25.0	16.1	24.8	27.2	26.8
破断伸び (%)	220	370	340	190	390	420	420
定歪シート疲労試験 (破断回数) (万回)	25	32	40	19	180	150	210

【産業上の利用可能性】

【0026】

本発明によれば、平均径が0.5 μ m未満の短繊維を予じめ水中でフィブリル化させた状態で分散させ、これとゴムラテックスとを攪拌混合して水を除去することにより短繊維

が均一に分散したゴム／短繊維マスターバッチを得ることができ、またパルス燃焼による衝撃波の雰囲気下に噴射乾燥させて水を除去することにより工業的に支障のない方法で前記ゴム／短繊維マスターバッチを製造することができるのでタイヤ、ホース、ベルト、ゴムクローラ、パッキン、ガスケット、免震ゴム、ウェザーストリップ、ブッシュ類、プリンタ類のローラーなどのゴム製品用のマスターバッチとして使用するのに有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 短繊維がゴム中に均一に分散したゴム／短繊維マスターバッチの提供。

【解決手段】 平均径 $0.5 \mu\text{m}$ 未満の短繊維の水分散液とゴムラテックスとを攪拌混合し、これから水を除去して得られるゴム／短繊維のマスターバッチ及びその実用的な製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 3 7 6 9 8 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 7 1 4]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区新橋 5 丁目 3 6 番 1 1 号

氏 名 横浜ゴム株式会社